



**BADANIE WPLYWU DODATKÓW ENERGETYCZNYCH NA WYBRANE
WŁAŚCIWOŚCI HETEROGENICZNEGO STAŁEGO PALIWA
RAKIETOWEGO O ZMNIĘSZONEJ ZAWARTOŚCI HCL
W PRODUKTACH SPALANIA**

***STUDIES OF THE INFLUENCE OF ENERGETIC ADDITIVES ON
SELECTED PROPERTIES OF HETEROGENEOUS SOLID ROCKET
PROPELLANT WITH LOW CONTENT OF HCL IN COMBUSTION PRODUCTS***

Paulina MAGNUSZEWSKA, Rafał BOGUSZ, Bogdan FLORCZAK
Instytut Przemysłu Organicznego
Institute of Organic Industry

DOI 10.5604/01.3001.0011.5821

Streszczenie: W pracy przedstawiono wpływ takich dodatków jak: glin, magnez, pył aluminiowo-magnezowy (PAM) i boru na właściwości heterogenicznego stałego paliwa raketowego (HSPR) na bazie HTPB, w którym chloran(VII) amonu został częściowo zastąpiony azotanem(V) sodu. Wprowadzając w skład paliw azotan(V) sodu zawartość chlorowodoru (HCl) w produktach spalania zmniejszyła się. Za pomocą programu ICT-Code wyznaczono teoretyczne wartości właściwości termodynamicznych i termodynamicznych takie jak izochoryczne ciepło spalania (Q), impuls specyficzny (I_{sp}) i produkty spalania w komorze i dyszy silnika. W celu wyznaczenia właściwości balistycznych otrzymane paliwa spalono w laboratoryjnym silniku raketowym (LSR). Zbadano właściwości reologiczne (lepkość pozorną) zawiesziny paliwa podczas procesu utwardzania, wrażliwość na bodźce mechaniczne (uderzenie, tarcie), temperaturę rozkładu, ciepło spalania i twardość.

Słowa kluczowe: HSRP, HTPB, LSR, szybkość spalania

1. Wstęp

Stałe paliwo raketowe to mieszanina zdolna do egzotermicznego rozkładu, głównie spalania, z wydzieleniem dużych ilości ciepła

Abstract: The paper presents influence of additives like aluminium, magnesium, AMD (aluminium-magnesium dust) and boron on selected properties of heterogeneous solid rocket propellants (HSRP) based on HTPB in which ammonium (VII) chlorate was partly replaced by sodium(V) nitrate. The presence of sodium(V) nitrate reduces the content of hydrogen chloride (HCl) in combustion products. Theoretical values of thermochemical and thermodynamical properties like isochoric heat of combustion (Q), specific impulse (I_{sp}) and combustion products in motor chamber and nozzle were identified by ICT-Code program. A laboratory rocket motor (LRM) was used to examine ballistic properties for prepared samples of propellants. Their temperature of decomposition, heat of combustion and hardness were tested both with sensitivity to mechanical stimuli (impact, friction) and rheological properties at curing.

Keywords: HSRP, HTPB, LRM, burning rate

1. Introduction

Solid rocket propellant is a mixture capable to exothermal reaction, in general combustion, when large amount of heat

oraz gazów. Niejednorodne (zwane także heterogenicznymi lub kompozytowymi) stałe paliwa raketowe (NSPR, HSPR, KSPR) są fizyczną mieszaniną stałego nieorganicznego utleniacza (najczęściej chloran(VII) amonu), tworzącą na drodze procesu technologicznego zawiesinę paliwową wraz z różnego rodzaju dodatkami technologicznymi, takimi jak: metale, niemetały, związki organiczne oraz związki nieorganiczne. Dodatki te spełniają funkcje modyfikatorów szybkości spalania, antyutleniaczy, związków powierzchniowo czynnych oraz związków wysokoenergetycznych nadających HSPR specyficznych właściwości. Paliwa przed utwardzaniem stanowią wieloskładnikowy leśny układ heterogeniczny [1]. Po procesie utwardzenia w temperaturze $50\div 80^{\circ}\text{C}$ stają się kompozytowymi ciałami stałymi o specyficznych właściwościach.

Wybrane substancje palne, utleniacze i dodatki technologiczne są mieszane w założonych proporcjach i wprowadzane (wlewane) bezpośrednio do korpusu silnika raketowego lub też do formy, z której po utwardzeniu i wyjęciu poddaje się obróbce mechanicznej oraz badaniom defektoskopowym, otrzymując gotowe ładunki napędowe.

W celu poprawy parametrów energetycznych kompozycji paliwowej stosuje się składniki palne i energetyczne. Takimi substancjami są proszki metali: glin, bor, magnez oraz ich stopy np. PAM (pył aluminium-magnezowy). Rozmiar ich cząstek wynosi poniżej $50\ \mu\text{m}$, więc stosunek powierzchni do objętości cząstek o tak małych rozmiarach jest bardzo wysoki. Dlatego też produkty rozkładu utleniacza otaczają i szybko zapalają każdą cząstkę metalu, uwalniając tym samym wysoką energię przypadającą na jednostkę masy. Zazwyczaj zawartość ww. dodatków energetycznych stanowi $5\div 20\%$ masy paliwa. Metale powodują poprawę gęstości kompozycji paliwa raketowego zmniejszając wykładnik (n) występujący w równaniu na szybkość spalania (r) od ciśnienia (p) produktów spalania w komorze silnika raketowego. W niektórych przypadkach dodaje się je w postaci drucików, folii itp. w celu zwiększenia szybkości spalania i poprawy właściwości mechanicznych [2].

Najpowszechniej stosowanym paliwem metalicznym jest proszek aluminiowy. Proszek

and gas is produced. Non-homogeneous (also known as heterogeneous or composite) solid rocket propellants NSRP, HSRP, CSRP) are a physical slurry mixture of a solid inorganic oxidiser (usually ammonium (VII) chlorate) with various additives such as metals, non-metals, organic and inorganic compounds. The additives play a role of burning rate modifiers, anti-oxidisers, surface-active agents and high-energetic agents providing specific properties for HSRPs. Before curing the propellants have a heterogeneous liquid form [1]. After passing the process of hardening at temperatures $50\div 80^{\circ}\text{C}$ they become the solid bodies with specific properties.

Selected flammable substances, oxidisers and technological additives are mixed in fixed proportions and introduced (cast) directly into the body of a rocket motor or into a mould to produce final propelling charges after curing, taking it out, mechanical processing and testing by a defectoscope.

In order to improve the energetic characteristics of propellant composition the flammable and energetic components are used like powders of metals such as aluminium, boron, magnesium and their alloys such as e.g. AMD (aluminium-magnesium dust). The size of their particles is below $50\ \mu\text{m}$ and then the ratio of their surface to the volume is very high. For this reason the products of oxidiser decomposition rapidly surround and ignite each particle of the metal generating at the same time the high energy for the mass unit. The content of above mentioned energetic agents is usually up to $5\div 20\%$ of the propellant weight. The metals increase the density of rocket propellant composition and decrease the exponent (n) in the equation describing dependence of the burning rate (r) on pressure (p) for the combustion products within the rocket motor chamber. In some cases they are added in the form of wires, foil, etc. in order to increase the rate of burning and improve the mechanical properties [2].

The aluminium powder is the most

aluminiowy jest koloru szarego lub srebrno-matowego i ma gęstość 2,7 g/cm³. Rozmiar ziaren proszku aluminiowego jest w zakresie od 3 μm do 50 μm, a kształt cząstek jest zbliżony do sferycznego. Rozdrobniony pył aluminiowy jest względnie niedrogi i szeroko stosowany jako komponent w silnikach na paliwo stałe. Powoduje wzrost ciepła i temperatury spalania a tym samym wzrost impulsu jednostkowego i sprawia, że paliwo spala się stabilnie.

Bor i magnez także mogą być użyte jako składniki energetyczne HSPR, lecz w praktyce mają one ograniczone zastosowanie. Bor jest ciemnobrązowym proszkiem. Ze względu na wysokie ciepło utleniania i niską masę atomową jest materiałem o najwyższej gęstości energii. Niestety jest trudny do zapalenia ze względu na inercyjną reaktywność i pasywację. Magnez występuje w postaci szarego proszku i w porównaniu z borem jest łatwiejszy do zapalenia [3,4].

2. Część teoretyczna

W celu przeprowadzenia badań sporządzono pięć kompozycji stałego heterogenicznego paliwa raketowego, skład których przedstawiono w tabeli 1. Paliwo P1 stanowiła próbkę bazową, w której rolę utleniacza całkowicie spełniał chloran(VII) amonu. W pozostałych czterech paliwach, utleniacz ten został częściowo zastąpiony azotanem(V) sodu.

Tabela 1. Skład próbek paliw raketowych

Table 1. Composition of samples of rocket propellants

Próbka/ Sample	P1	P2	P3	P4	P5
Składniki ciekłe (HTPB, ADO, IPDI)* + lecytyna <i>Liquid components (...)</i> + <i>Lecithin</i>	15,45	15,45	15,45	15,45	15,45
Aluminium	16	16	-	-	-
Magnez/ <i>Magnesium</i>	-	-	-	16	-
Bor/ <i>Boron</i>	-	-	-	-	16
PAM/ <i>AMD</i>	-	-	16	-	-
Azotan(V) sodu <i>Sodium (V) Nitrate</i>	-	8,92	28,92	2 ,92	28,92
Chloran(VII) amonu <i>Ammonium (VII) Chlorate</i>	68,9	40,96	39,98	39,98	39,98

* HTPB – α,ω-dihydroksylopolibutadien/ *Hydroxy Terminated Polybutadiene*, ADO – adypinian dioktyl / *Diocetyl Adipate*, IPDI – dizocyjanian izoforonu / *Isophorone Diisocyanate*

typically used metallic propellant. The aluminium powder has a grey or silver-dull colour and density of 2.7 g/cm³. The size of aluminium powder grains ranges from 3 μm to 50 μm and their shape is similar to spherical. Fine aluminium powder is relatively cheap and commonly used as a component in solid motor propellants. It increases the heat and temperature of combustion and at the same time the specific impulse and the stability of burning.

Boron and magnesium may be also used as energetic components of HSRPs but in practice they are seldom used. Boron is a dark-brown powder. It provides the highest energetic density as it has the high heat of oxidation and low atomic mass. But its ignition is difficult because of the inertial reactivity and passivity. Magnesium is a grey powder and it is easier to igniting than the boron. [3,4].

2. Theoretical Part

Five compositions of heterogeneous solid rocket propellant with contents shown in table 1 were selected for testing. Propellant marked as P1 is a basic sample using only chlorate (VII) ammonium as the oxidiser and in the remaining four samples this oxidiser was partly replaced by sodium(V) nitrate.

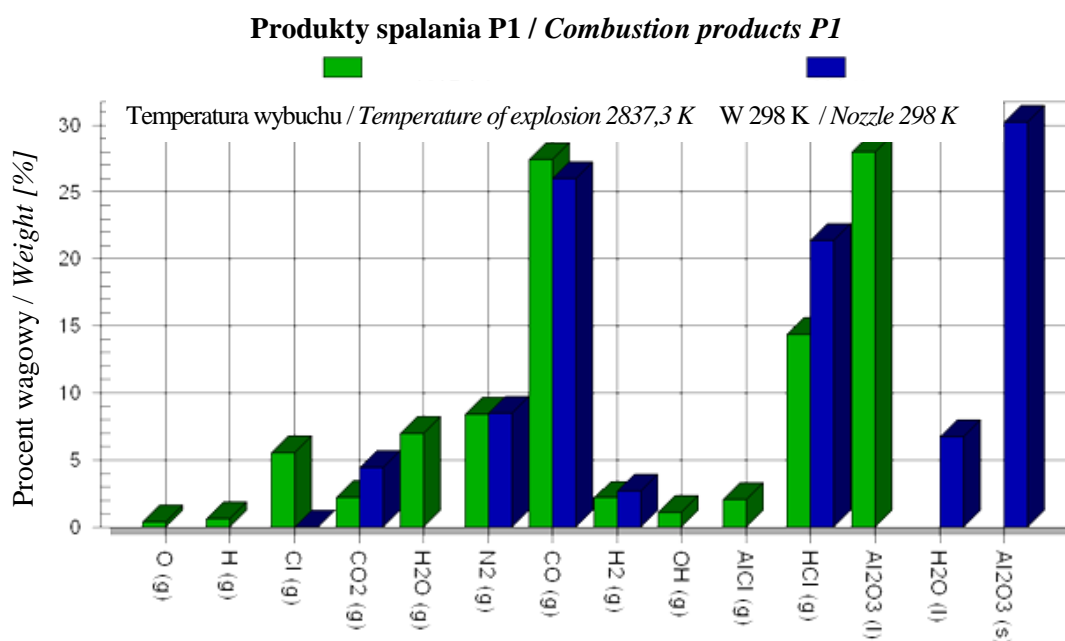
Za pomocą programu ICT-Code wyznaczono teoretyczne wartości właściwości termochemicznych i termodynamicznych (tabela 2). Na rysunkach 1-4 zestawiono wykresy ilości produktów spalania dla poszczególnych kompozycji. Kolorem zielonym oznaczono produkty spalania w komorze silnika, niebieskim natomiast produkty spalania w dyszy.

Theoretical values of thermo-chemical and thermo-dynamical characteristics were determined by using ICT-Code (Table 2). The graphs representing the volumes of burning products for particular compositions are shown in figures 1-4. The green colour marks combustion products within the motor chamber whereas the blue one is for burning products in the nozzle.

Tabela 2. Wartości teoretyczne właściwości paliw

Table 2. Theoretical properties of propellants

Próbka/ Sample Właściwość/ Parameter	P1	P2	P3	P4	P5
Bilans tlenowy [%] Oxygen balance	-36,31	-32,55	-30,70	-28,85	-53,84
Ciepło tworzenia [J/g] Generation heat	-1847	-2711	-2711	-2711	-2711
Gęstość [g/cm ³]/ Density	1,75	1,82	1,76	1,71	1,79
Ciepło spalania [J/g] Combustion heat	6146	6046	6031	5854	N/A
Impuls właściwy [s] Specific impulse	263	244	237	233	218



Rys. 1. Teoretyczne produkty spalania kompozycji P1

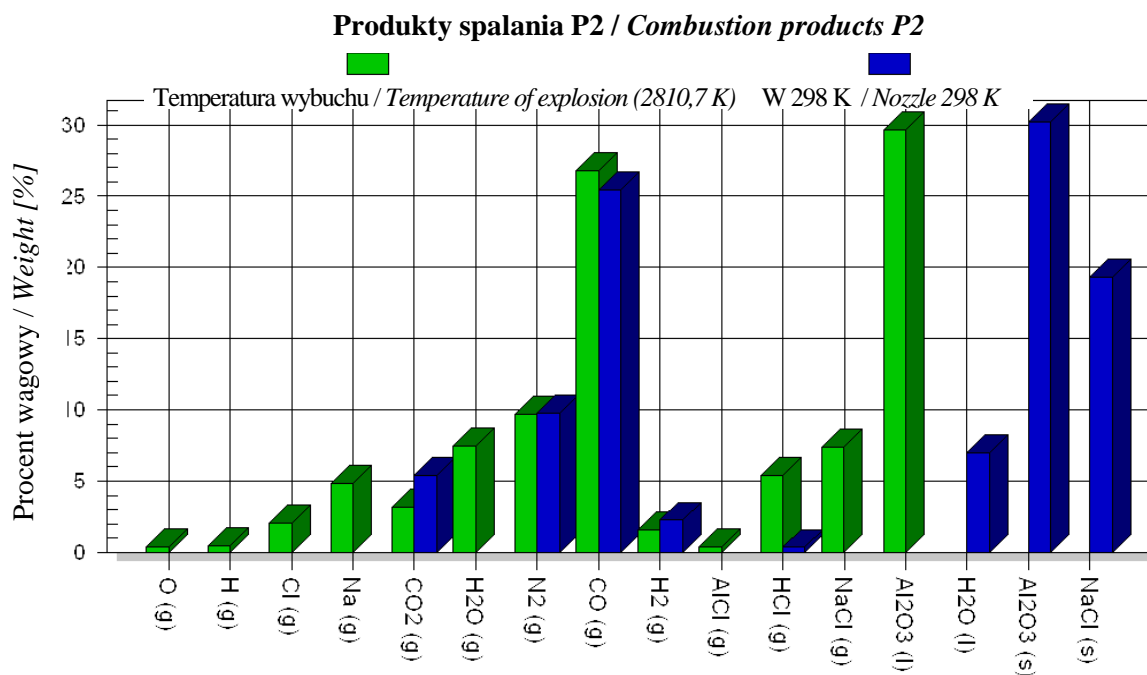
Fig. 1. Theoretical products of combustion for composition P1

Zastosowanie różnych dodatków energetycznych w paliwach P2-P5 nie wpływa na ciepło tworzenia, które jest mniejsze niż ciepło tworzenia paliwa P1. Kompozycje P1 i P2 pomimo tego, iż zawierają ten sam składnik energetyczny (aluminium) różnią się ciepłem two-

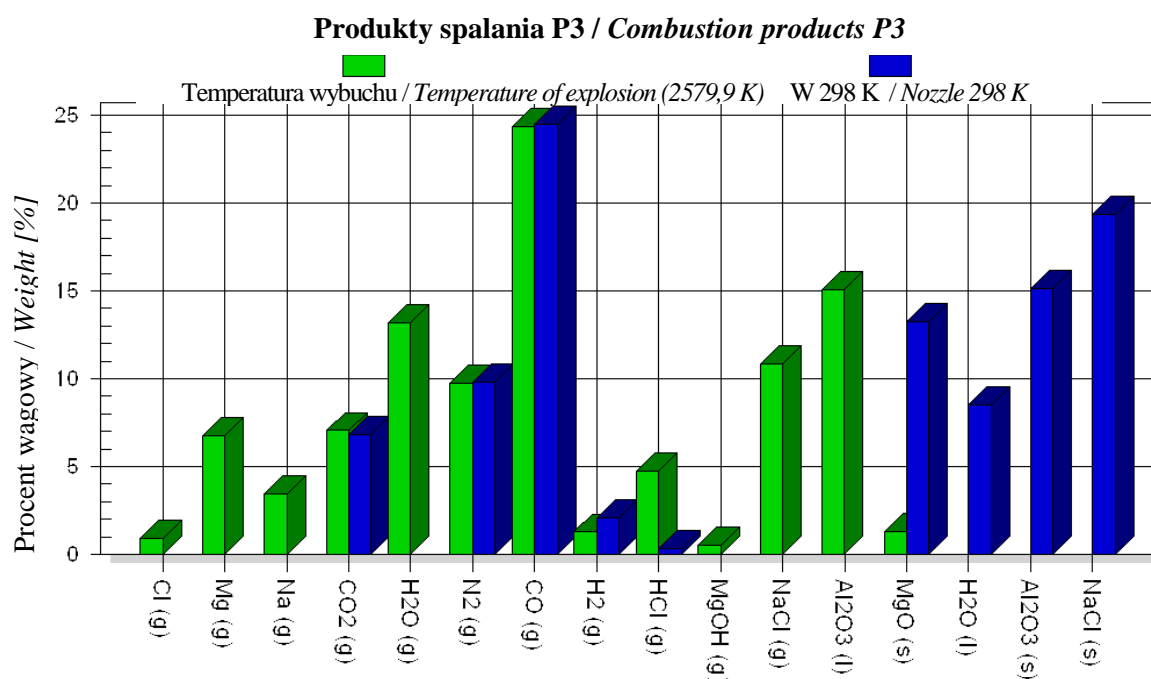
The heat of generation in propellants P2-P5 is lower than for propellant P1 and it does not depend on the application of various energetic additives. Compositions P1 and P2 have different heat of generation in spite of using the same energetic component

rzenia. Spadek jego wartości spowodowany jest dodatkiem azotanu(V) sodu. W odniesieniu do paliwa bazowego P1 pozostałe kompozycje charakteryzują się mniejszym ciepłem spalania, ciepłem tworzenia oraz impulsem właściwym. Zastąpienie aluminium borem powoduje znaczny spadek bilansu tlenowego.

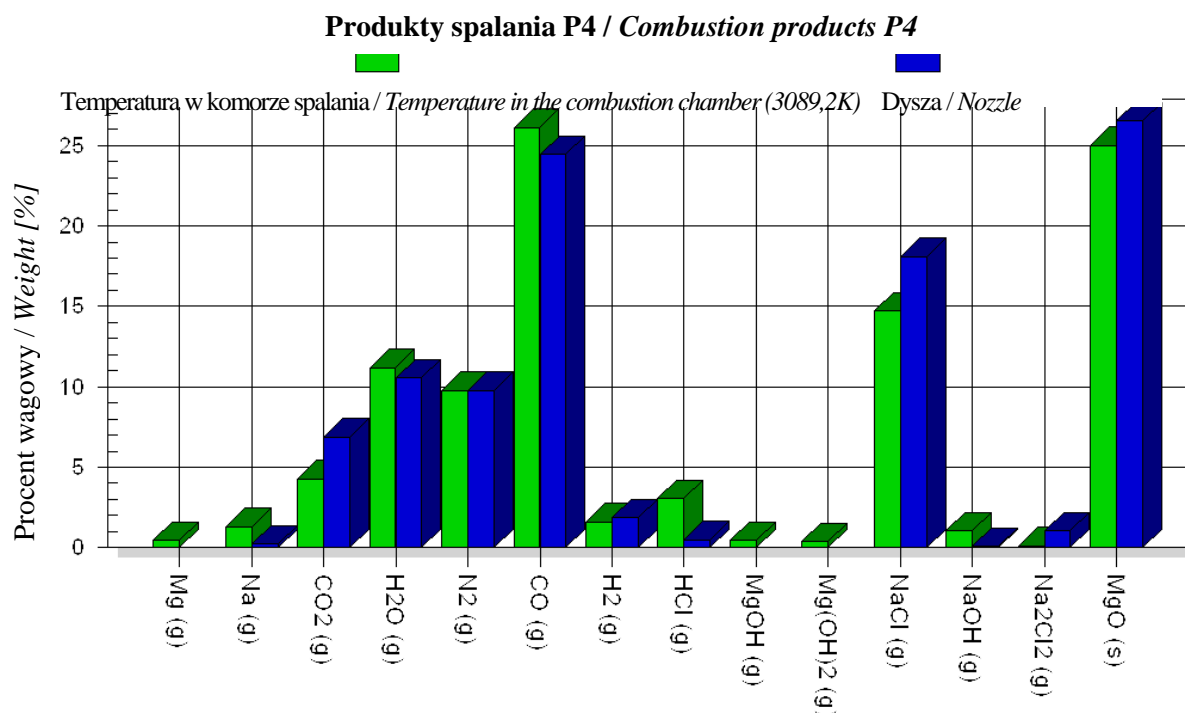
(aluminium). The fall of its value is caused by the addition of sodium (V) nitrate. Remaining compositions have the lower values of combustion heat, generation heat and specific impulse than the basic propellant P1. A significant fall of oxygen balance occurs when aluminium is replaced by boron.



Rys. 2. Teoretyczne produkty spalania kompozycji P2
Fig. 2. Theoretical products of combustion for composition P2



Rys. 3. Teoretyczne produkty spalania kompozycji P3
Fig. 3. Theoretical products of combustion for composition P3



Rys. 4. Teoretyczne produkty spalania kompozycji P4

Fig. 4. Theoretical products of combustion for composition P4

Paliwo P1 stanowi paliwo bazowe, w którym składnikiem energetycznym jest aluminium zaś utleniaczem chloran(VII) amonu. Ilość chlorowodoru w produktach spalania tej kompozycji jest największa (23%). Częściowe zastąpienie chloranu(VII) amonu, azotanem(V) sodu, jak w przypadku kompozycji P2-P5, powoduje, że ilość chlorowodoru w produktach spalania (w komorze spalania i w dyszy) jest znacznie mniejsza (poniżej 8%). W przypadku kompozycji P4, bardzo wysoka temperatura panująca w komorze spalania (3089,2 K) powoduje, że chlorek sodu (NaCl) występuje jedynie w postaci gazowej w produktach spalania.

Proces formowania masy paliwowej przeprowadzono zgodnie z procedurą formowania heterogenicznych paliw rakietowych stosowaną w IPO [5] w laboratoryjnym mieszalniku planetarnym (fot. 1). Po wymieszaniu zawiesiny paliwowe odlano do form wykorzystując zestaw do odlewania przedstawiony na fotografii 2. Odlane paliwa utwardzono przez 7 dni w temperaturze 65°C.

Na fotografii 3 przedstawiono zdjęcia uzyskanych próbek paliw.

Propellant P1 is the basic propellant including aluminium as an energetic component and ammonium (VII) chlorate as an oxidiser. The amount of hydrochloric acid in the combustion products of this composition is the highest (23%). A partial replacement of the ammonium (VII) chlorate by the sodium (V) nitrate as for compositions P2-P5 reduces significantly (below 8%) the content of hydrochloric acid in the combustion products (in combustion chamber and nozzle). In the case of P4 composition the sodium chloride (NaCl) takes only a gaseous form in the products of combustion because of very high temperature existing in the combustion chamber (3089.2 K).

The procedure for formation of propellant stuff was executed according to the procedure for preparing heterogeneous rocket propellants used in the Institute of Organic Industry (IOI) [5] by applying a laboratory planetary mixer (Photo 1). The slurry after mixing was cast into moulds by using the casting system shown in Photo 2. The cast propellants had been cured for 7 days at temperature of 65°C.

Received samples are presented in Photo 3.



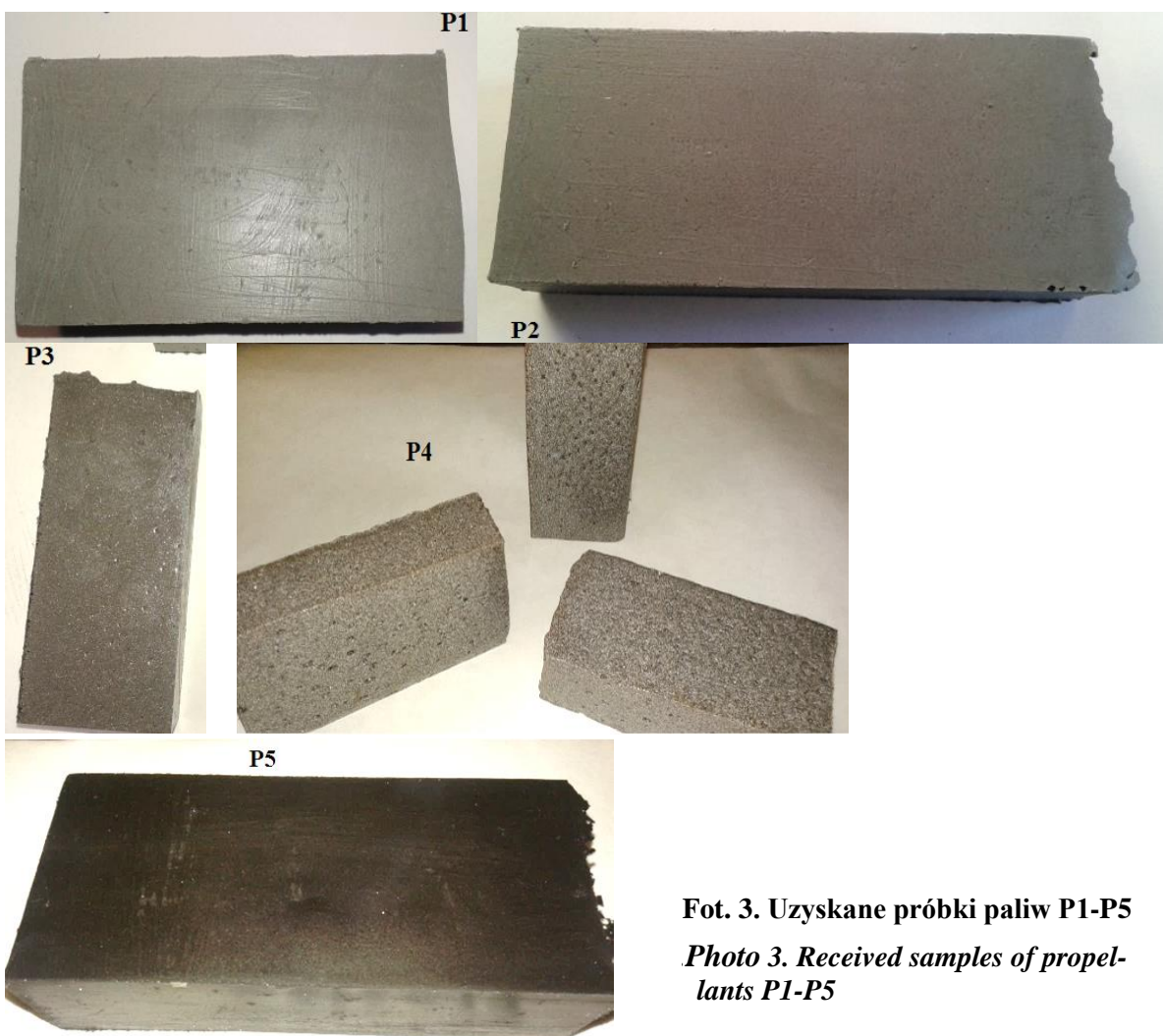
Fot. 1. Mieszalnik planetarny

Photo 1. Planetary mixer



Fot. 2. Zestaw do odlewania

Photo 2. Casting equipment



Fot. 3. Uzyskane próbki paliw P1-P5

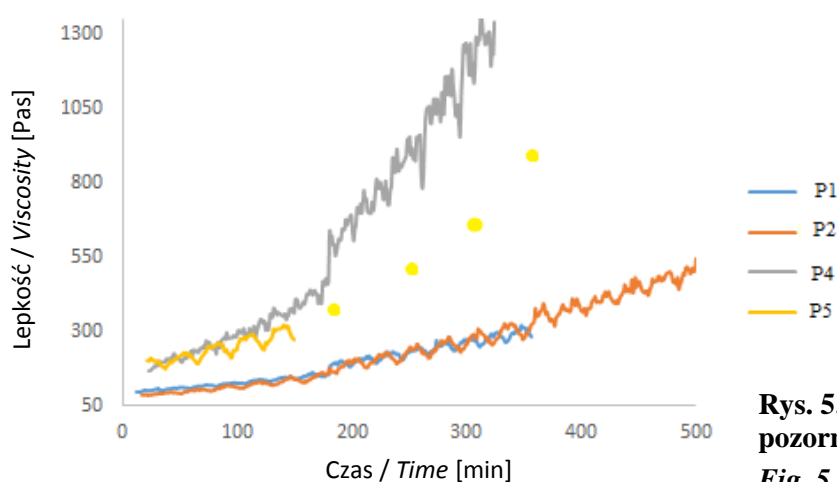
Photo 3. Received samples of propellants P1-P5

3. Wyniki pomiarów i dyskusja

3.1. Pomiar lepkości

Do pomiarów lepkości użyto układu składającego się reowiskozymetru Brookfield PV-II+ Prototyp HA z wrzecionem T-D oraz termostat TC-550 firmy Brookfield oraz komputera. Teflonowe naczynie pomiarowe napełnione zawiesiną paliwa umieszczone było w termostacie zaopatrzonym w czujnik temperatury. Pomiar przeprowadzono z zastosowaniem programu Rheocalc firmy Brookfield. Pomiar lepkości przeprowadzono w temperaturze 65 °C. Na rysunku 5 przedstawiono krzywe lepkości pozornej badanych kompozycji. Przed utwardzeniem kompozycja paliwa stanowi wysokonapełnioną zawiesinę, której lepkość jest sumą lepkości fazy ciekłej i fazy stałej. Lepkość ta powinna wynosić $\leq 1,5$ kPas [6].

Kompozycje P1 i P2 miały niższą lepkość niż pozostałe dwie zawiesiny. Zmiany lepkości dla próbki P5 zostały zapisane tylko do 160 minuty pomiaru. Na podstawie wyników otrzymanych dla próbki P5 można stwierdzić, że krzywa lepkości dalej będzie przebiegać, jak to przedstawiono na rysunku poniżej. Paliwo P4 charakteryzuje się najkrótszym czasem utwardzania, jednakże z racji powstałych defektów po utwardzeniu należy zakwalifikować je jako nie technologiczne.



3. Results of Tests and Discussion

3.1. Measurements of Viscosity

Viscosity was measured in a setup consisting of computer, Brookfield PV-II+ Prototyp HA rheo-viscosimeter with T-D spindle and thermostat TC-550 of Brookfield firm. Teflon measurement vessel was filled with the propellant slurry and put into the thermostat equipped with a temperature sensor. Computer code Rheocalc of Brookfield firm was used in measurements. The viscosity was measured at temperature of 65 °C. The graphs of virtual viscosity for tested compositions are shown in Fig. 5. Before the curing the composition is a highly filled suspension and its viscosity is a sum of viscosities for liquid and solid phases. The viscosity has to be ≤ 1.5 kPas [6].

Compositions P1 and P2 had a lower viscosity than two other slurries. Changes of viscosity for sample P5 were recorded only within 160 minutes. On the basis of results received for the sample P5 it may be stated that the expected viscosity curve may run as it is shown in the figure below. Propellant P4 has a shortest time of hardening but because of existing defects it has to be qualified as no technological one.

Rys. 5. Wykres zależności lepkości pozornej od czasu

Fig. 5. Dependence of virtual viscosity on time

3.2. Wrażliwości na bodźce mechaniczne

Wrażliwości na tarcie i uderzenie określono wykorzystując standardowy aparat Peters'a

3.2. Sensitivity to Mechanical Stimuli

Standard Kast's hammer and Peter's apparatus were used to identify resistance

oraz młot Kast'a zgodnie z procedurą opisaną w [7].

W tabeli 3 przedstawiono uzyskane wrażliwości na tarcie i uderzenie przygotowanych paliw.

against mechanical impact and friction according to procedure described in [7].

Received values of susceptibility to friction and impact for prepared propellants are included in table 3.

Tabela 3. Wrażliwość na bodźce mechaniczne
 Table 3. Susceptibility to mechanical stimuli

Próbka / Sample	Wrażliwość / Susceptibility	
	Tarcie/ Friction [N]	Uderzenie/ Impact [J]
P1	160	10
P2	160	15
P3	120	15
P4	160	-
P5	160	7,5

Największą wrażliwość na tarcie spośród wszystkich kompozycji, ma próbka zawierająca PAM (P3), pozostałe próbki charakteryzują się identyczną wrażliwością na tarcie. Paliwo zawierające bor wykazuje największą wrażliwość na uderzenie spośród wszystkich kompozycji.

3.3. Pomiar ciepła spalania

Do pomiaru izochorycznego ciepła spalania użyto kalorymetru adiabatycznego typ C 4000 firmy IKA. Stałą kalorymetru wyznaczono przy pomocy prochu wzorcowego nitrocelulozowego o kaloryczności 4922 J/g. Tabela 4 przedstawia porównanie wyników pomiarów kaloryczności metodą bomby kalorymetrycznej i wartości teoretycznych obliczonych za pomocą programu ICT-Code.

The sample with AMD (P3) shows the highest sensitivity to friction among all compositions as the others have the same sensitivity to friction. Propellant containing boron has the greatest susceptibility against impact among all compositions.

3.3. Measurement of Combustion Heat

Adiabatic calorimeter C 4000 of IKA company was used to measure isochoric combustion heat. The calorimeter constant parameter was identified by using a reference nitrocellulose powder with the calorificity 4922 J/g. Table 4 shows the comparison of measurement results received in the calorimeter bomb with theoretical values calculated by ICT-Code computer code.

Tabela 4. Ciepło spalania uzyskanych paliw
 Table 4. Combustion heat of received propellants

Próbka Sample	Ciepło spalania [J/g] Combustion heat	
	Zmierzona Measured	ICT-Code
P1	6301	6146
P2	6096	6046
P3	6012	6031
P4	5567	5854
P5	5343	N/A

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że wyniki obliczone za pomocą programu ICT-Code są zbliżone do danych eksperymentalnych. Paliwa zawierające azotan(V) sodu charakteryzują się mniejszym ciepłem spalania niż paliwo bazowe P1. Dodatek boru powoduje znaczny spadek ciepła spalania w stosunku do paliwa bazowego. Pomimo defektów powstałych po utwardzeniu paliwa P4, zawierającego magnez, wyznaczono eksperymentalnie ciepło spalania, które miało wartość zbliżoną do wartości teoretycznej.

3.4. Pomiar twardości

Po utwardzeniu zawiesina paliwa raketowego tworzy ciało stałe. Pomiar twardości badanych próbek przeprowadzono używając twardościomierza Shore'a A. W tabeli 5 zestawiono wyniki pomiarów twardości.

Tabela 5. Twardość uzyskanych paliw
Table 5. Hardness of tested propellants

Próbka Sample	Twardość / Hardness [°Sh A]
P1	62,8
P2	52,3
P3	42,9
P4	N/A
P5	54,2

Paliwo bazowe (P1), niezawierające azotanu(V) sodu ma najwyższą twardość, czyli dodatek tej soli powoduje spadek twardości. Najniższą wartość tego parametru ma paliwo zawierające PAM jako składnik palny, co prawdopodobnie wynika z tego, że po utwardzeniu tego paliwa powstały defekty (liczne pęknięcia i kawerny widoczne na fotografii 3).

3.5. Badania termiczne

Temperaturę termicznego rozkładu paliw oznaczono wykorzystując różnicową analizę termiczną (DTA) oraz metodę ogrzewania próbek w stopie Wood'a [8,9]. Do pomiaru tempe-

On the basis of received data it may be stated that experimental results and calculated by ICT-Code are similar. Propellants with sodium (V) nitrate have lower combustion heat than the basic propellant P1. The combustion heat for propellant with addition of boron is significantly lower than for the basic one. Despite of defects appearing after the hardening of propellant P4 including magnesium the experimental value of combustion heat was identified as similar to theoretical value.

3.4. Measurement of Hardness

The propellant slurry after curing creates a solid body. Hardness of the samples was tested by Shore's A hardness meter. Table 5 presents results of measurements.

Tabela 6. Wyniki pomiaru temperatury rozkładu
Table 6. Decomposition temperature measurements

Paliwo Propellant	Temperatura rozkładu termicznego Temperature of thermal decomposition	
	Stop Wood'a [°C] Wood's alloy	T _{onset} DTA [°C]
P1	270,0	328,7
P2	274,7	296,6
P3	246,0	308,7
P4	284,9	291,5
P5	251,5	268,9

Basic propellant (P1) without any contents of sodium (V) nitrate has the highest hardness i.e. this salt reduces it. Propellant containing AMD as a flammable component has the lowest value of this parameter and it is likely caused by numerous defects (cracks and caverns visible in Photo 3) at the process of hardening.

3.5. Calorific Tests

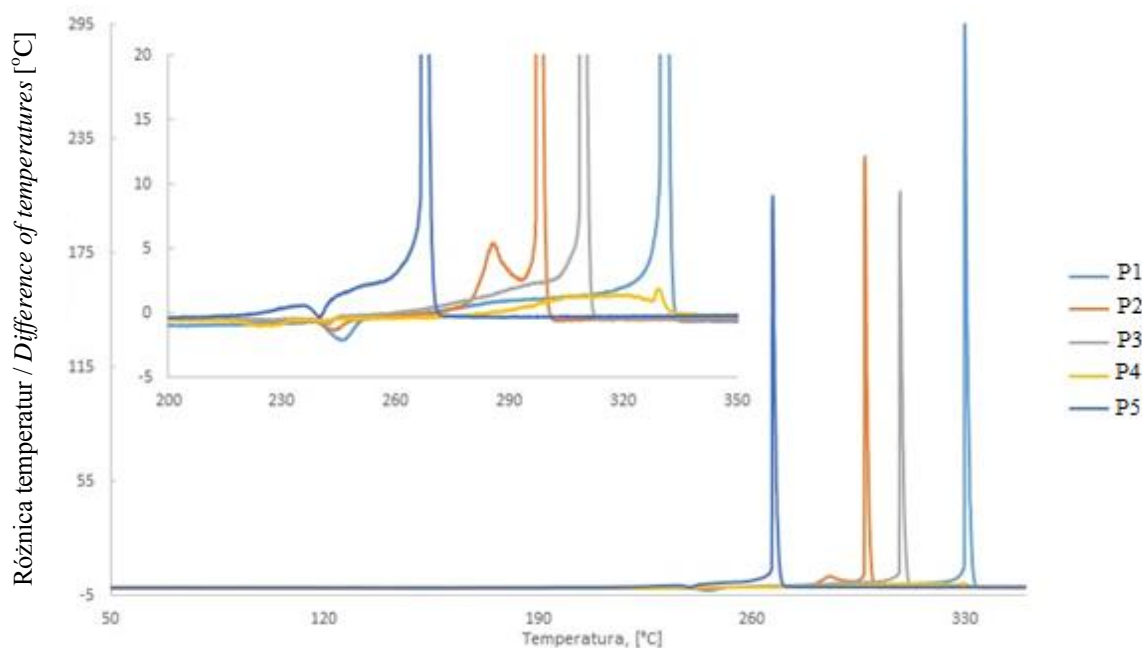
Temperature of thermal decomposition has been identified by using differential thermal analysis (DTA) and heating the samples in the Wood's alloy [8,9]. The ap-

ratury rozkładu metodą DTA wykorzystano aparat OZM Research DTA 551-Rez. Szybkość przyrostu temperatury wynosiła 5°C/min, natomiast masa próbek wynosiła 30÷40 mg. Pomiar prowadzono w zakresie temperatur 30÷400°C. Pomiar temperatury metodą stopu Wood'a polegał na jednoczesnym ogrzewaniu trzech próbek tego samego paliwa przy szybkości przyrostu temperatury 5°C/min i wizualnej obserwacji oraz ocenie charakteru przemiany. Po wstępnym nagrzananiu stopu do temperatury 100°C, umieszczono w nim próbówki z próbkami paliwa (sześcienny kształt, masa ok. 500 mg).

Rysunek 6 przedstawia przebieg krzywych DTA. Wszystkie próbki rozkładają się w zbliżonych temperaturach z gwałtownym przyrostem temperatury próbki względem odniesienia (piasek szklany). Przy temperaturze ok. 250°C widoczny jest pik endotermiczny związany z przemianą wewnątrzkrystaliczną chloranu(VII) amonu. Dla kompozycji P2 przy temperaturze ok. 280°C widoczny jest pik egzotermiczny, który związany jest prawdopodobnie z rozkładem azotanu(V) sodu. Największą stabilność termiczną wykazała próbka P1 (próbka bazowa), przyjmując, że kryterium stabilności jest przesunięciem piku rozkładu głównego w kierunku wyższych temperatur.

paratus OZM Research DTA 551-Rez was used in the DTA method to measure temperature of decomposition. The rate of temperature increase was 5°C/min and the weight of samples was 30÷40 mg. Measurements were performed in the range of 30÷400°C. In the Wood's alloy method the temperature was measured by a simultaneous heating of three samples of the same propellant at temperature increase rate equal to 5°C/min and visual observation and assessment of occurring changes. After preheating the alloy to the temperature of 100°C the test tubes with samples of the propellant (cubes of ca. 500 mg) were put into it.

DTA plots are shown in Fig. 6. All samples decompose at similar temperatures and at rapid surge of sample temperature against the reference (glass sand). An endothermic peak is visible at temperature of ca. 250°C connected with the inter-crystalline transformation of ammonium (VII) chlorate. Composition P2 shows an exothermic peak at temperature of ca. 280°C likely caused by decomposition of sodium (V) nitrate. Sample P1 (basic sample) represents the highest thermal stability if its criterion may be defined as shifting the main decomposition peak towards the higher temperatures.

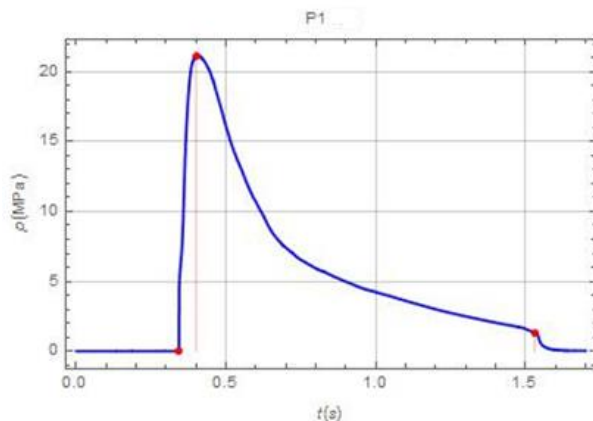


Rys. 6. Przebieg krzywych DTA termicznego rozkładu próbek paliw P1-P5
Fig. 6. The DTA plots for thermal decomposition of propellant samples P1-P5

W tabeli 6 przedstawiono temperatury rozkładu kompozycji P1-P5, z wykorzystaniem stopu Wood'a i DTA. Z tabeli wynika, że oznaczenia temperatury rozkładu obiema metodami różnią się od siebie. Różnice wynikają z rozmiaru próbek paliw wykorzystanych do przeprowadzenia badań i wystąpieniu różnicy temperatur przy ścianie oraz w głębi dużych próbek użytych przy pomiarach metodą stopu Wood'a. Jako właściwą temperaturę rozkładu należy przyjąć wartość mierzoną metodą stopu Wood'a, w której jako temperaturę rozkładu przyjmuje się najniższą uzyskaną spośród temperatur rozkładu trzech próbek. Najniższą temperaturę początku rozkładu wykazała próbka P3 zawierająca pył aluminium-magnezowy, tym samym jest to paliwo o najwyższej wrażliwości termicznej.

3.6. Badania balistyczne

Szybkość spalania paliwa raketowego jest to jedna z jego podstawowych charakterystyk. Czynnikiem decydującym o szybkości spalania jest ciśnienie. Określenia zależności liniowej szybkości spalania w funkcji ciśnienia przeprowadzono w laboratoryjnym silniku raketowym (LSR). Wykonane ładunki do badań były kształtu prostokątnego o wymiarach 100 x 50 x 250 mm. Do obliczeń liniowej szybkości spalania wykorzystano metodykę szczegółowo opisaną w [10]. Średnica krytyczna dyszy podczas wszystkich pomiarów wynosiła 7 mm. Rysunki 7-9 przedstawiają zależność ciśnienia w funkcji czasu podczas spalania, natomiast rysunki 10-12 prezentują zależność szybkości spalania w funkcji ciśnienia.

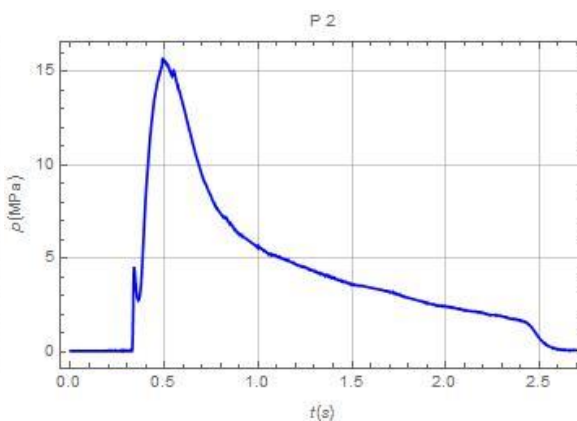


Rys. 7. Zależność $p = f(t)$ dla paliwa P1
Fig. 7. Dependence $p = f(t)$ for sample P1

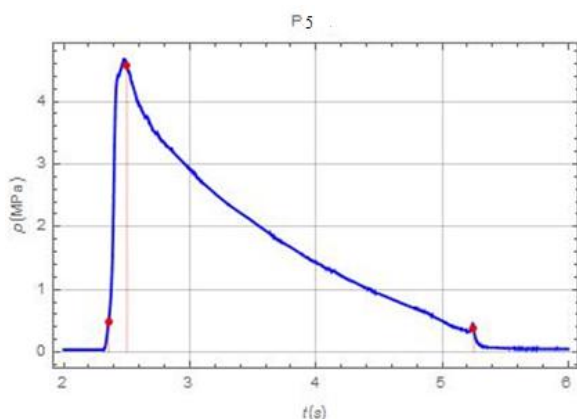
Table 6 shows temperatures of decomposition for samples P1-P5 received by Wood's alloy and DTA methods. The table shows that the temperatures received by two methods are different. The differences are caused by the size of samples used for testing and the fact of a temperature gradient between the walls and deeper parts of big samples used at Wood's alloy method. The lowest temperature received for three samples by the Wood's alloy method is the correct value. The sample P3 with aluminium-magnesium dust indicates the lowest temperature for starting the decomposition and for that it is the propellant with the highest thermal susceptibility.

3.6. Ballistic Tests

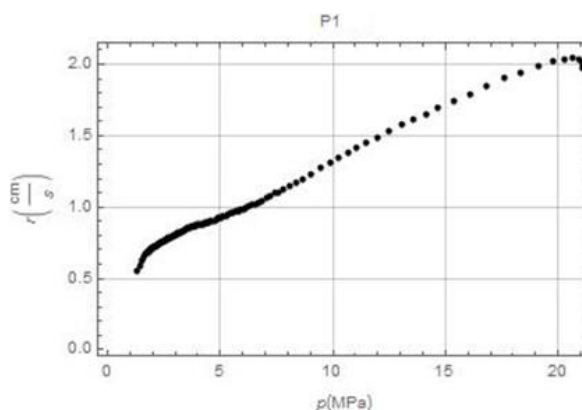
Burning rate of rocket propellant is one of its basic characteristics. The rate of burning depends on the pressure. The linear velocity of burning versus the pressure was established in the laboratory rocket motor (LRM). The charges prepared for testing had a form of rectangular prisms with dimensions 100 x 50 x 250 mm. Calculation of linear velocity of burning was made according with a methodology detailed in [10]. The critical diameter of the nozzle was 7 mm for every measurement. The dependence of pressure at the burning process versus the time is shown in figures 7-9 whereas the rate of burning versus pressure is illustrated in figures 10-12.



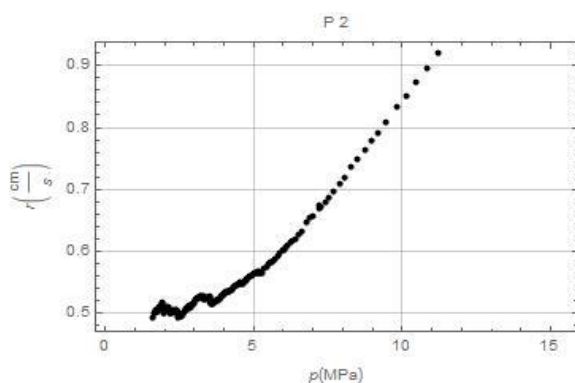
Rys. 8. Zależność $p = f(t)$ dla paliwa P2
Fig. 8. Dependence $p = f(t)$ for sample P2



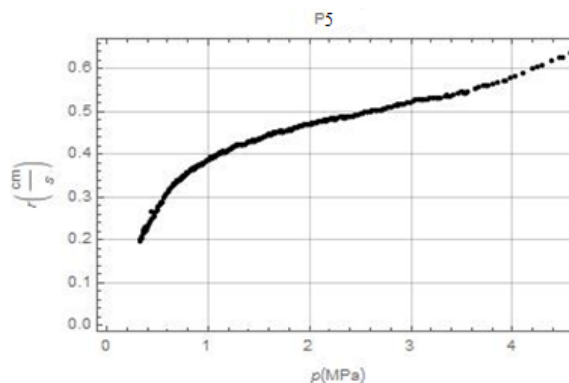
Rys. 9. Zależność $p = f(t)$ dla paliwa P5
 Fig. 9. Dependence $p = f(t)$ for sample P5



Rys. 10. Zależność $r = f(p)$ dla paliwa P1
 Fig. 10. Dependence $r = f(p)$ for propellant P1



Rys. 11. Zależność $r = f(p)$ dla paliwa P2
 Fig. 11. Dependence $r = f(p)$ for propellant P2



Rys. 12. Zależność $r = f(p)$ dla paliwa P5
 Fig. 12. Dependence $r = f(p)$ for propellant P5

W tabeli 7 zestawiono parametry balistyczne (ciśnienie maksymalne p_{\max} , ciśnienie początkowe p_0 , ciśnienie końca pracy silnika p_k oraz szybkość spalania r przy ciśnieniu 4MPa) dla 3 kompozycji paliwowych.

Table 7 shows ballistic parameters (maximal pressure p_{\max} , initial pressure p_0 , motor operation termination pressure p_k and the burning rate r at the pressure of 4MPa) for 3 propellant compositions.

Tabela 7. Parametry balistyczne
 Table 7. Ballistic parameters

Paliwo Propellant	p_{\max} [MPa]	p_0 [MPa]	p_k [MPa]	r [cm/s] dla / for 4MPa
P1	21,0	0,0	2,0	0,85
P2	15,9	0,0	1,0	0,60
P5	4,60	0,4	0,4	0,58

Na podstawie uzyskanych przebiegów spalania stwierdzono, że paliwa P2 oraz P5 charakteryzują się wydłużonym czasem palenia

On the basis of received combustion graphs it may be stated that burning times for propellants P2 and P5 are greater than

w porównaniu z paliwem bazowym P1. Spowodowane jest to dodatkiem azotanu(V) sodu. Paliwo bazowe wykazuje największe ciśnienie maksymalne podczas spalania oraz spala się z najwyższą szybkością. Porównując paliwa P2 raz P5, można stwierdzić iż bor jako dodatek energetyczny nieznacznie zmniejsza szybkość spalania, natomiast prawie czterokrotnie zmniejsza ciśnienie maksymalne w komorze spalania, w porównaniu z aluminium.

4. Wnioski

W pracy porównano właściwości reologiczne, mechaniczne i balistyczne paliw zawierających różne dodatki energetyczne. Sporządzono kompozycje zawierające azotan(V) sodu, oraz wykorzystano dodatki energetyczne takie jak: bor, magnez, aluminium oraz PAM.

Na podstawie obliczeń w programie ICT-Code stwierdzono, że wykorzystanie azotanu(V) sodu spowodowało zmniejszenie teoretycznej zawartości chlorowodoru (HCl) w produktach spalania z 21% dla kompozycji P1 do 0,47% dla P4.

Teoretyczne wartości ciepła spalania obliczonego w programie ICT-Code oraz wartości uzyskane eksperymentalnie pokrywają się. Dodatek azotanu(V) sodu powoduje spadek tego parametru. Najniższe ciepło spalania ma paliwo zawierające bor.

W celu porównania właściwości kompozycji zawierających różne dodatki energetyczne w tabeli 8 zestawiono wyniki badań.

for the basic propellant P1. It is caused by the addition of sodium (V) nitrate. The basic propellant represents the greatest maximal pressure and has the highest rate of burning. Comparison of propellants P2 and P5 shows that the boron used as an energetic additive slightly decreases the rate of burning and decreases maximal pressure in the combustion chamber by almost four times in reference to aluminium.

4. Conclusions

Rheological, mechanical and ballistic properties were compared in the paper for propellants containing different energetic additives. The compositions containing sodium (V) nitrate were prepared by using such energetic additives as boron, magnesium, aluminium and AMD.

On the basis of calculations made by ICT-Code computer code it was stated that the use of sodium (V) nitrate has reduced theoretical contents of hydrochloric acid (HCl) in products of combustion from 21% for composition P1 to 0.47% for P4.

Theoretical values of heat combustion calculated by ICT-Code fall well with experimental data. Sodium (V) nitrate addition reduces this parameter. The propellant with boron has the lowest combustion heat.

Table 8 shows results of tests to compare properties of compositions containing different energetic additives.

Tabela. 8. Zestawienie wyników badań dla kompozycji P1-P5

Table 8. Arrangement of test results for compositions P1-P

Parametr Parameter Próbka Sample	Wrażliwość na Susceptibility to		Ciepło spalania [J/g] Combustion Heat	Twardość [°Sh A] Hardness	Temperatura rozkładu [°C] Decomposition Temperature		Szybkość spa- lania [cm/s] dla 4 MPa Rate of burn- ing for 4 MPa
	Tracie [N] Friction	Uderzenie [J] Impact			Stop Wood'a Wood's alloy	DTA AMD	
P1	160	10	6301	62,8	270,0	328,7	0,85
P2	160	15	6096	52,3	274,7	296,6	0,60
P3	120	15	6012	42,9	246,0	308,7	-
P4	160	-	5567	-	284,9	291,5	-
P5	160	7,5	5343	54,2	251,5	268,9	0,58

Temperatury rozkładu mierzone metodą

Temperatures of decomposition meas-

stopu Wood'a i DTA różnią się znacząco od siebie. Paliwo zawierające bor (P5) jako dodatek charakteryzuje się najwyższą wrażliwością termiczną, czyli najniższą temperaturą początku rozkładu termicznego.

Paliwa zawierające azotan(V) sodu mają niższe ciepło spalania niż paliwo bazowe P1. Kompozycja zawierająca aluminium (P2) charakteryzuje się najwyższym ciepłem spalania. Bor powoduje znaczne obniżenie jego wartości.

Na podstawie wyników badań twardości stwierdzono, że PAM (P3) ma negatywny wpływ na twardość kompozycji paliwowej, ponieważ ją obniża. Pył ten powoduje również zwiększenie wrażliwości na tarcie.

Badania balistyczne wykazały, iż zastosowanie azotanu(V) sodu powoduje wydłużenie czasu palenia kompozycji. Bor nieznacznie zmniejsza szybkość spalania w porównaniu z aluminium. Nie przedstawiono badań balistycznych paliw P3 (PAM) oraz P4 (magnez), ze względu na liczne defekty.

ured by Wood's alloy and DTA methods differ significantly. The propellant (P5) with added boron has the highest thermal susceptibility i.e. the lowest temperature of thermal decomposition initiation.

Propellants with sodium (V) nitrate have the lower combustion heat than the basic propellant P1. Composition with aluminium (P2) has the highest heat of combustion. The boron makes its value significantly decrease.

The results of tests show that the AMD (P3) has a negative impact to the hardness of propellant composition by reducing its value. The dust also increases the susceptibility against friction.

Ballistic tests have proved that the sodium (V) nitrate increases the burning time of composition. The boron slightly decreases the rate of burning comparing to aluminium. Ballistic tests for propellants P3 (AMD) and P4 (magnesium) were not presented because of numerous defects

Literatura / Literature

- [1] Florczak Bogdan: *Wpływ dodatków na właściwości stałych paliw raketowych niejednorodnych*, Przemysł Chemiczny 2012, 91, 9, 1858-1862.
- [2] Agrawal Jai Prakash: *High energy materials, propellants, explosives and pyrotechnics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 265-266, 2010.
- [3] Kubota Naminosuke, *Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion*, Wiley, Weinheim, 96, 2007
- [4] <https://1997-2001.state.gov/global/arms/np/mtr/item4.pdf>, 10.05.2017
- [5] Bogusz Rafał, Szemlińska Natalia, Magnuszewska Paulina, Florczak Bogdan, Maranda Andrzej, *Use of a nitric acid salts in the heterogeneous solid rocket propellants with low HCl content in combustion products, 20TH INTERNATIONAL SEMINAR „NTREM 2017”, Proceedings of the 20th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, 2017, 526-537, Pardubice.
- [6] Chandrasekaran P., *Manufacture of Heterogeneous Solid Propellants, in: Propellant and Explosive Technology*, (Krisan S., Chkrasvarthy S.I., Athithan S.K., Eds.), Allied Publishers Ltd., 1998, 125-148.
- [7] Florczak Bogdan, Sałaciński Tomasz, Maranda Andrzej, Sitkiewicz-Wołodko Ramona, *Test of sensitivity of two-bases solid homogeneous propellants* (in Polish), *Przem. Chem.*, 92(8), pp. 1464-1471, 2013.
- [8] Suceska Muhamed, *Test Method for Explosives*, Springer-Verlag, New York, 11-16, 1995.
- [9] Norma Branżowa BN-76/6091-08, Materiały Górnicze. *Oznaczanie temperatury*

rozkładu.

- [10] Florczak Bogdan, Bogusz Rafał, Skupiński Wincenty, Chmielarek Michał, *Study of the effect of nitrated hydroxy-terminated polybutadiene (NHTPB) content on the properties of heterogeneous rocket propellant*, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 12(4), pp. 841-854, 2015.

